

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

002034919

WPI Acc No: 1978-47966A/197827

Highly elastic one shot thermoplastic polyurethane cpds. - contg. mainly
aliphatic linear hexacarbon units and used as food packaging films

Patent Assignee: FREUDENBERG FA CARL (FREU)

Inventor: MUEHLFELD H; SCHUHMACHE G

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2658136	A	19780629			197827	B
DE 2658136	C	19820923			198239	

Priority Applications (No Type Date): DE 2658136 A 19761222

Abstract (Basic): DE 2658136 A

Thermoplastic polyurethane moulding materials are made in teh 'one
shot process' by reacting (a) exclusively linear aliphatic polyester
diols with a molw. et. of >500, (b) diisocyanates and (c) bifunctional
chain lengtheners. The starting materials contain 6C units and the wt.
ratio polyesterdiols to diisocyanates is 1:1.5 to 1:3.0. The K-value of
the system (NCO/OH x 100)= 97-101.

The prods. are esp. suitable for the prodn. of extruded tubular
films which are physiologically harmless and esp. useful for food
packaging applications. Partic. due to the high elasticity of the
films, they are useful for packing of goods which are to be boiled,
since the casings are able to accomodate the expansion of the food
during boiling and then to shrink agains on cooling as the food
contracts, so that no wrinkles are formed in the casing under these
circumstances.

Title Terms: HIGH; ELASTIC; ONE; SHOT; THERMOPLASTIC; POLYURETHANE;
COMPOUND; CONTAIN; MAINLY; ALIPHATIC; LINEAR; HEXA; CARBON; UNIT;
FOOD;

PACKAGE; FILM

Derwent Class: A25

International Patent Class (Additional): C08G-018/66

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A02-B; A05-G02; A12-P01

Plasdoc Codes (KS): 0004 0009 0013 0226 1296 1300 1323 1327 1329 1450 1760
1851 2450 2513 2514 2518 2585 2604 2628 2635 2675 2780 2840

Polymer Fragment Codes (PF):

001 011 02& 028 032 038 150 155 157 160 169 170 173 175 195 207 208 209
239 381 40- 415 435 450 494 497 525 541 542 551 560 566 567 573 575
583 589 62- 633 724

⑤

Int. Cl. 2:

C 08 G 18/66

① **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 26 58 136 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 26 58 136

⑫

Aktenzeichen:

P 26 58 136.2-44

⑬

Anmeldetag:

22. 12. 76

⑭

Offenlegungstag:

29. 6. 78

⑮

Unionspriorität:

⑲ ⑳ ㉑

⑥

Bezeichnung:

Thermoplastisch verarbeitbare Polyurethanformmasse

⑦

Anmelder:

Fa. Carl Freudenberg, 6940 Weinheim

⑧

Erfinder:

Schuhmacher, Günter, Dipl.-Chem. Dr., 6940 Weinheim;
Mühlfeld, Horst, 6149 Wahlen

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DE 26 58 136 A 1

Patentansprüche:

- (1) Thermoplastisch verarbeitbare Polyurethanformmasse, hergestellt im "one-shot-Verfahren" aus ausschließlich linearen aliphatischen Polyesterdiolen mit Molekulargewichten über 500, Diisocyanaten und bifunktionellen Kettenverlängerern, wobei die Ausgangssubstanzen überwiegend C_6 -Einheiten enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyesterdiole und die Diisocyanate in einem Mengenverhältnis (Gewichtsverhältnis) von 1 : 1,5 bis 1 : 3,0 vorliegen, in Gegenwart von mindestens einem bifunktionellen Kettenverlängerer, und daß die Kennzahl K, gebildet aus dem mit 100 multiplizierten Quotienten der Äquivalenzverhältnisse von Isocyanatgruppen und Hydroxylgruppen in einem Bereich von etwa 97 bis 101 liegt.
2. Polyurethanformmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem Polycaprolacton mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000, 1,6-Hexamethylen-Diisocyanat und 1,4-Butandiol hergestellt ist und die Kennzahl K in einem Bereich von 98 bis 100 liegt.
3. Polyurethanformmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Polyesterdiole eine Mischung aus Polycaprolactonen mit unterschiedlichen mittleren Molekulargewichten innerhalb eines Bereiches von etwa 500 bis 4000 enthält.

PATENTANWÄLTIN
DR. HELGA WEISSENFELD
Dipl. Chemikerin

2

2658136

6940 Weinheim/Bergstr.
Höhnerweg 2
Telefon 06201 - 80-494 + 8618
Telex 04 65 531

21.12.1976 Dr.W/La
ON 785/Deu.

Anmelderin: Firma Carl Freudenberg, Weinheim

Thermoplastisch verarbeitbare
Polyurethanformmasse

Die Erfindung betrifft eine thermoplastisch verarbeitbare Polyurethanformmasse, hergestellt im "one-shot-Verfahren" aus ausschließlich linearen aliphatischen Polyesterdiolen mit Molekulargewichten über 500, Diisocyanaten und bifunktionellen Kettenverlängerern, wobei die Ausgangssubstanzen überwiegend C_6 -Einheiten enthalten.

Formmassen der vorstehend genannten Art sind an sich bekannt und finden vielfache Anwendung z.B. bei der Herstellung von Folien, insbesondere Schlauchfolien und sonstige durch Extrusion hergestellte Artikel. Zur Erzielung optimaler Extrusionsbedingungen müssen die Formmassen für die jeweiligen Verfahren jeweils geeignete Erweichungstemperaturen bzw. Erweichungsbereiche aufweisen. Während der Extrusion soll die Viskosität nicht zu niedrig sein und die thermoplastische Masse soll zweckmäßig nach dem Verlassen der Extrusionsdüse innerhalb weniger Sekunden erstarren.

809826/0139

Während des Erstarrens erfolgt meist eine mehr oder weniger vollständige Kristallisation. Bei der Herstellung von Schlauchfolien soll darüberhinaus die Klebrigkeit der Masse so gering sein, daß beim Aufwickeln der Folien unmittelbar nach dem Ausziehen kein Verkleben eintritt.

Die bekannten Polyurethanformmassen der eingangs definierten Art sind für die meisten Extrusionsverfahren gut geeignet. Die hergestellten Produkte sind sehr elastisch und dabei trotzdem fest. Hinsichtlich der Elastizität treten aber in bestimmten Fällen, so beispielsweise bei aus den bekannten Massen hergestellten Folien Schwierigkeiten auf, wenn diese Folien als Lebensmittelverpackung bzw. Lebensmittelumhüllung eingesetzt werden und die Lebensmittel mit der Umhüllung Temperaturschwankungen, z. B. durch Kochvorgänge, Einfrieren oder dergleichen, unterworfen werden. In Folge der mehr oder weniger großen Temperaturschwankungen und der dadurch hervorgerufenen Dimensionsänderungen des verpackten Gutes wird die Umhüllung deformiert und muß sich z.B. beim Abkühlen, wieder möglichst faltenfrei zusammenziehen. In Folge der sehr großen Elastizität der bekannten Polyurethane ist eine einwandfreie Ausdehnung bzw. Deformation in nahezu allen Fällen gewährleistet. Es ist jedoch praktisch unvermeidbar, daß stärkere Deformationen wie Ausbeulungen, birnenförmige Verformungen auftreten.

Nimmt man anstelle der weichen elastischen Polyurethan-Formmassen andere Werkstoffe, z.B. Polyamide, so treten z.B. nach dem Abkühlen, da der Werkstoff nicht elastisch ist und das Füllgut in der Schlauchfolie schrumpft, nach kurzer Zeit Falten auf. Man hat dieses Problem der Deformation und der Faltenbildung bislang nur in komplizierten störanfälligen und kostspieligen Verfahren durch Herstellung von Doppelfolien lösen können, wobei die für die Anwendung geforderten Funktionen auf mindestens zwei in ihrer Struktur verschiedene Folien, die dann zu einer Einheit kaschiert wurden, verteilt waren.

Ebenso ungeeignet erwiesen sich Polyurethane, die als Baustein des Makromoleküls Aromaten enthielten.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, eine insbesondere für die Herstellung von Umhüllungen für Lebensmittel geeignete elastische Formmasse auf Polyurethanbasis zu entwickeln, welche in der Lage ist, Deformationen jeder Art z.B. beim Kochen und Einfrieren aufzufangen, derart, daß stets eine eng anliegende, faltenfreie und nicht aufplatzende Umhüllung des verpackten Gutes gewährleistet ist. Die aus der erfindungsgemäßen Polyurethanmasse gefertigten Verpackungsmaterialien sollen somit alle Ausdehnungs- und Schrumpfungsprozesse des Füllgutes in gleicher Weise reproduzierbar mitvollziehen. Die Masse soll dabei physiologisch unbedenklich sein und den Anforderungen des Lebensmittelgesetzes entsprechen.

Erfindungsgemäß wird eine thermoplastisch verarbeitbare Polyurethanformmasse vorgeschlagen, welche im "one-shot-Verfahren" aus ausschließlich linearen aliphatischen Polyesterdiolen mit Molekulargewichten über 500, Diisocyanaten und bifunktionellen Kettenverlängerern hergestellt ist, wobei die Ausgangssubstanzen überwiegend C_6 -Einheiten enthalten. Die Polyurethanmasse ist dadurch gekennzeichnet, daß die Polyesterdiole und Diisocyanate in einem Mengenverhältnis (Gewichtsverhältnis) von 1 : 1,5 bis 1 : 3,0 vorliegen, in Gegenwart von mindestens einem bifunktionellen Kettenverlängerer, und daß die Kennzahl K gebildet aus dem mit 100 multiplizierten Quotienten der Äquivalenzverhältnisse von Isocyanatgruppen und Hydroxylgruppen, in einem Bereich von etwa 97 bis 101 liegt. Besonders geeignet ist eine Polyurethanmasse, bei deren Herstellung Caprolacton mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000, 1,6 - Hexamethylen-Diisocyanat und 1,4- Butandiol verwandt wurden, wobei die Kennzahl K in einem Bereich von 98 bis 100

- 4 -
5

liegt. Die linearen aliphatischen Polyesterdiole mit Molekulargewichten über 500 sollen zweckmäßig mittlere Molekulargewichte bis etwa 4000 aufweisen, wobei diese Substanzen für sich gesehen, ebenso wie die Diisocyanate und die bifunktionellen Kettenverlängerer an sich bekannt sind. Alle Ausgangssubstanzen enthalten überwiegend C₆-Einheiten.

Durch die angegebenen Mengenverhältnisse und den angegebenen Bereich der Kennzahl K erhält man für die meisten Zwecke optimale Schmelzbereiche. Diese Schmelzbereiche liegen zwischen etwa 190 und 220°C. Besonders gute Ergebnisse werden mit Kennzahlen in einem Bereich von 98 bis 100 erzielt. Zur Variation der Schmelzbereiche bzw. Erzielung entsprechender Kennzahlen ist es in vielen Fällen zweckmäßig und bevorzugt eine Mischung von verschiedenen Polyesterdiolen, insbesondere von verschiedenen Polycaprolactonen einzusetzen. Es handelt sich hierbei um Polyesterdiole bzw. Polycaprolactone mit unterschiedlichen Molekulargewichten, die jeweils bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanformmassen in Abhängigkeit von der erwünschten Verwendungszweck durch geeignete Vorversuche ermittelt und individuell gemischt werden. Die mittleren Molekulargewichte der Polycaprolactone bewegen sich dabei bevorzugt in einem Bereich von etwa 500 bis etwa 4000.

Die erfindungsgemäßen Polyurethanformmassen enthalten einen relativ hohen Anteil an Urethangruppen und einen geringeren Anteil Polyestergruppen. Durch die genau begrenzte Kennzahl und die Beschränkung auf die angegebenen Diisocyanate und Kettenverlängerer erhält man genau die Kombination von Eigenschaften, welche bei Lebensmittelverpackungen gefordert sind. Darüberhinaus ist überraschenderweise eine Reckung möglich, so daß die Verpackungsfolien auch gereckt werden können. Der im Bereich geringer Dehnungen

hierdurch wesentlich verbesserte Verformungswiderstand
erweitert den Bereich der zitierten Anwendungsmöglichkeiten.

Geeignete Polyesterdiole sind an sich bekannte
Substanzen mit mittleren Molekulargewichten über
500, zweckmäßig bis etwa 4000, z.B. Polykondensate
aus Adipinsäure und 1,6 - Hexandiol oder einem
Gemisch aus 1,6-Hexandiol und einem weiteren Diol.
Ganz besonders eignen sich Polycaprolactone mit den
angegebenen Molekulargewichten. Es ist wesentlich,
daß die Einheiten, aus denen das Polymermolekül aufge-
baut ist, ganz oder überwiegend die gleiche Anzahl C -
Atome besitzt, z.B. C₆- in linearer, unverzweigter
Aufeinanderfolge. Als Isocyanat eignet sich insbesondere
1,6 - Hexamethyldiisocyanat. Geeignet sind nur lineare
aliphatische Diisocyanate, nicht aber z.B. aromatische
Diisocyanate.

Es wurde gefunden, daß mit 1,6 -Hexandiol als Ketten-
verlängerer brauchbare Polyurethanmassen hergestellt
werden können. Andere Diole, insbesondere 1,4 Butan-
diol, sind aber vorzuziehen, weil das geringfügige
Abweichen von der vorstehend definierten Gleichmäßigkeit,
nämlich der Aufeinanderfolge von Einheiten mit ganz
oder überwiegend gleicher Anzahl C -Atome in den Struktur-
einheiten zu einem größeren Schmelzbereich führt.
Hierdurch wird die Verarbeitbarkeit erleichtert. Der
Schmelzbereich kann durch geringfügige Variation der
Kettenverlängerer dem Verwendungszweck angepaßt werden.

Das Mengenverhältnis (Gewichtsverhältnis) von Weich-
und Hartsegmenten in den erfindungsgemäßen Polyurethan-
formmassen, ausgedrückt durch das Mengenverhältnis von
Polyesterdiolen und Diisocyanaten muß sich innerhalb

der angegebenen Grenzen von 1 : 1,5 bis 1 : 3,0 bewegen. Man erhält so Polyurethanmassen mit dem beschriebenen Eigenschaftsprofil. Es ist weiterhin unbedingt erforderlich, daß die Kennzahlen K sich innerhalb des Bereichs von 97 bis 101 bewegen. Die Kennzahl K ist gebildet aus dem mit 100 multiplizierten Quotienten der Äquivalenzverhältnisse von Isocyanatgruppen und Hydroxylgruppen. Bei dem angegebenen Bereich von 97 bis 101 erhält man Schmelzbereiche zwischen etwa 190 und 220°C. Besonders gute Ergebnisse bringen Kennzahlen von etwa 98 bis 100.

Die Äquivalenzverhältnisse von Polyesterdiolen und Isocyanaten sind unter Berücksichtigung der erfindungsgemäßen Mengengrenzung entsprechend dem Molekulargewicht des eingesetzten Polyesterdiols variabel. Bei einem Polycaprolacton mit einem Molekulargewicht von 500 liegen die Äquivalenzverhältnisse zu 1,6 - Hexamethylen-Diisocyanat bei etwa 1 : 4 bis 1 : 9. Wählt man Caprolactone mit einem Molekulargewicht von 4000, so liegen die Äquivalenzverhältnisse bei etwa 1 : 30 bis 1 : 75. Besonders zweckmäßig sind Polycaprolactone mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000. Hier liegen die Äquivalenzverhältnisse zu 1,6 - Hexamethylen-Diisocyanat bei etwa 1 : 15 bis 1 : 35.

Die erfindungsgemäßen Polyurethanformmassen können an sich bekannte Zusätze, wie Licht-, Alterungs- oder Hydrolyse-Schutzmittel, Füllstoffe, Pigmente usw. enthalten. Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne diese zu beschränken.

- 7 -
8Beispiel I:Zusammensetzung der PUR-Mischung:

21,00	Gew.-Teile Polycaprolacton mit MG 2000
26,60	" 1,4 -Butandiol
50,40	" 1,6 -Hexamethylen-diisocyanat

Herstellungsverfahren:

Die Herstellung erfolgt im one-shot-Verfahren. 1,4-Butandiol, Polycaprolactan und Diisocyanat werden unter Rühren in einem Reaktionsgefäß auf 60°C erwärmt. Durch exotherme Reaktion steigt dann die Temperatur in ca. 10 Minuten auf 240°C an. Bei dieser Temperatur wird das Produkt auf eine Polytetrafluoräthylen-Folie gegossen. Nach etwa 5 Stunden kann die Platte granuliert werden.

Eigenschaftswerte:

Eine im Blasextrusionsverfahren hergestellte Folie hatte folgende Festigkeitseigenschaften:

Zugfestigkeit	38 N/mm ²
Bruchdehnung	250 %
Spannungswert bei 50% Dehnung	26 N/mm ²

Nach dem Recken der Folie auf die 2-fache Länge hatten sich die Eigenschaften wie folgt geändert:

Zugfestigkeit	57 N/mm ²
Bruchdehnung	150 %
Spannungswert bei 50 % Dehnung	44 N/mm ²

- 8 -
9Beispiel II:Zusammensetzung der PUR-Mischung:

18,00	Gew.-Teile	Polycaprolacton mit MG 2000
26,73	"	1,4 - Butandiol
50,40	"	1,6 - Hexamethylendiisocyanat

Die Herstellung erfolgt wie im Beispiel I beschrieben.

Beispiel III:Zusammensetzung der PUR-Mischung:

24,00	Gew.-Teile	Polycaprolacton mit MG 2000
26,46	"	1,4 - Butandiol
50,40	"	1,6 - Hexamethylendiisocyanat

Die Herstellung erfolgt wie im Beispiel I beschrieben.

Beispiel IV:Zusammensetzung der PUR-Mischung:

24,00	Gew.-Teile	Polycaprolacton mit MG 4000
27,00	"	1,4 - Butandiol
50,40	"	1,6 - Hexamethylendiisocyanat

Die Herstellung erfolgt wie im Beispiel I beschrieben.

- 9 -

Eigenschaftswerte:

Eine im Blasextrusionsverfahren hergestellte Folie hatte folgende Festigkeitseigenschaften:

Zugfestigkeit	35 N/mm ²
Bruchdehnung	180 %
Spannungswert bei 50% Dehnung	25 N/mm ²

Beispiel V:Zusammensetzung der PUR-Mischung:

30,00 Gew.-Teile	Polycaprolacton mit MG 1000
24,84 "	1,4 - Butandiol
50,40 "	1,6 - Hexamethylendiisocyanat

Die Herstellung erfolgt wie im Beispiel I beschrieben.

Eigenschaftswerte:

Eine im Blasextrusionsverfahren hergestellte Folie hatte folgende Festigkeitseigenschaften:

Zugfestigkeit	46 N/mm ²
Bruchdehnung	220 %
Spannungswert bei 50% Dehnung	28 N/mm ²

Beispiel VI:Zusammensetzung der PUR-Mischung:

32,40 Gew.-Teile	Polycaprolacton mit MG 540
22,14 "	1,4 - Butandiol
50,40 "	1,6 - Hexamethylendiisocyanat

Die Herstellung erfolgt wie im Beispiel I beschrieben.